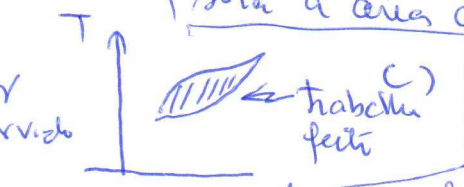
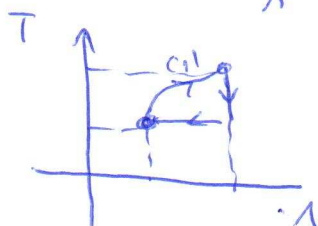
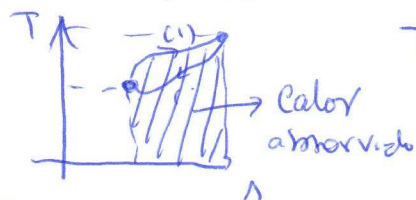
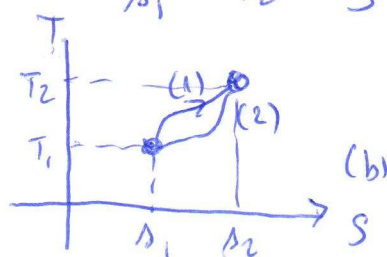
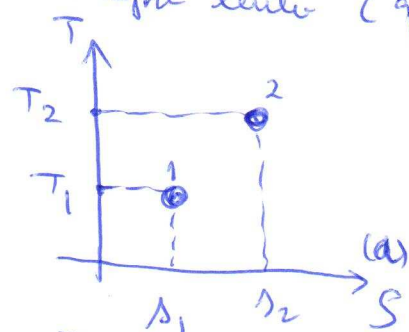


Material adicional (não está no livro texto):

Verificação geométrica do Teorema de Carnot

Sejam duas fontes, uma a temperatura T_1 e outra a T_2 (mais quente que T_1). Consideremos processos gerais irreversíveis, mas quasi-estáticos, de forma que em todo o processo temos as variáveis termodinâmicas bem definidas. Assim podemos desenhar o processo termodinâmico, por exemplo no diagrama $T \times S$. Isto é sempre possível conectando-se as substâncias que executam o processo com materiais de baixa condutividade térmica e de alta capacidade térmica de forma que o calor tirado pelas fontes será sempre lento (quasi-estático).



Máquinas térmicas que ligam as fontes ~~de~~ darão Caminhos termodinâmicos que necessariamente devem estar no quadrado $(T_2 - T_1) \times (S_2 - S_1)$, pois por serem processos espontâneos incluídos: a) ele sempre deve aumentar b) não poderá ser menor (ou maior) que a fonte fria (quente). Fazemos então o ciclo geral como na figura (b) ao lado, correspondendo a uma máquina térmica com um certo rendimento. No diagrama $T \times S$ o calor absorvido será a área abaixo do caminho (1) e o trabalho líquido será a área do ciclo, isto é (veja figura c)

Se quisermos, para dado percurso (1) o melhor rendimento possível, devemos maximizar o trabalho (área do ciclo, assim devemos ter algo como na fig (d) ao lado, qdo temos o ciclo de maior área p/ dado percurso (1) e o que temos é

$$\eta = \frac{x}{x+k} = \eta(x), \text{ Vemos que } \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{x+k} - \frac{x}{(x+k)^2} = \frac{x+k-x}{(x+k)^2} = \frac{k}{(x+k)^2} > 0$$

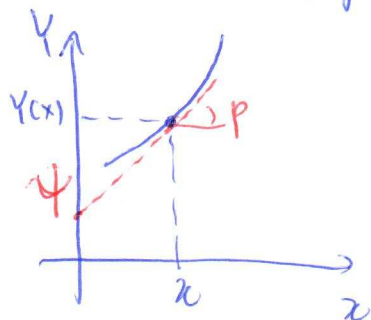
ou seja $\eta = \eta(x)$ é crescente com x , de forma que o maior rendimento seria o percurso (1) formando o quadrado com o percurso (2) isto é



que corresponde ao ciclo de Carnot!

Transformações de Legendre (Veja livro de Callen, por exemplo)

Seja uma função $Y=Y(x)$, usualmente representamos este funcy em coordenadas Cartesianas de pares $(x, Y(x))$. Mas toda a informacão contida em $Y=Y(x)$.



podria tambem ser dado se dessemos os pares: ponto de interseccão com o eixo Y (que chamamos de Ψ), e o valor da derivada no ponto de interseccão de retas tangentes ao grafico $\Psi=Y(x)$.

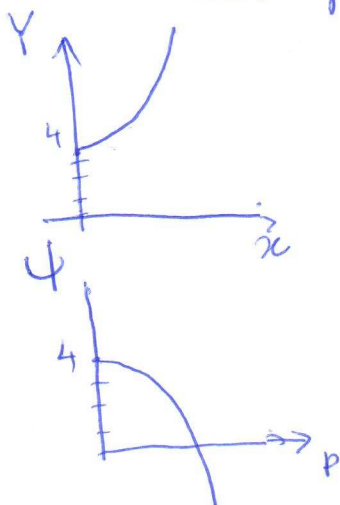
Assim teríamos $\Psi = \Psi(p) \equiv$ ponto de interseccão, $p \equiv$ derivada

É claro que $Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)x + \Psi = px + \Psi \Rightarrow \Psi = Y - px,$

Como $p = \frac{dY}{dx} \rightarrow$ eliminamos x em favor de p e temos $\Psi = \Psi(p)$

Exemplo $Y = 4x^2 + 4 \Rightarrow \Psi = Y - px = 4x^2 + 4 - px,$

mas $p = \frac{\partial Y}{\partial x} = 8x \Rightarrow x = \frac{p}{8} \Rightarrow \Psi = \frac{4p^2}{64} + 4 - \frac{p^2}{8} = -\frac{p^2}{16} + 4$



Podemos fazer o inverso: dado $\Psi = -\frac{p^2}{16} + 4$

(note bem) $\Omega = \Psi - p \cdot p$, $p = \frac{\partial \Psi}{\partial p} = -\frac{1}{8}p \Rightarrow p = -8p$

assim $\Omega = -\frac{p^2}{16} + 4 - p \cdot p = -\frac{64p^2}{16} + 4 + p^2 = 4p^2 + 4$

isto é $\Omega \rightarrow Y, p \rightarrow x \rightarrow Y = 4x^2 + 4$, como deveria ser

Podemos no caso de funcy de várias variáveis fazer transformações de Legendre múltiplas isto é:

$$\left. \begin{aligned} f(x, y, z) &\rightarrow F[x] = f - \frac{\partial f}{\partial x} \cdot x = g\left(\frac{\partial f}{\partial x}, y, z\right) \\ F[x, y] &= f - \frac{\partial f}{\partial x} \cdot x - \frac{\partial f}{\partial y} \cdot y = h\left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, z\right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Nada se perde na} \\ \text{transformação.} \end{array}$$

[Lembrete: Na mecânica a formulação Lagrangeana $L=L(q_i, \dot{q}_i)$ e a Hamiltoniana $H=H(q_i, p_i)=\sum p_i \dot{q}_i - L \rightarrow$ é uma transformação de Legendre!]

9.5. A função de Helmholtz e a de Gibbs

- A função de Helmholtz também conhecida por energia livre de Helmholtz é a transformada de Legendre com respeito a S da função $U=U(S, V)$, isto é

$$F = U - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

e tem-se $F = F(T, V) \leftarrow$ tem toda a termodinâmica

- A energia livre de Gibbs é a transformada de Legendre de $U(S, V)$ com respeito a S e V , isto é

$$G = U - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = U - TS - PV \leftarrow \text{tem toda a termodinâmica}$$

$$dG = \underbrace{dU - TdS - SdT - PdV - VdP}_{TdS - PdV} = -SdT + VdP \Rightarrow G = G(T, P)$$

- A entalpia (que havíamos já visto) é a transformada de Legendre da energia interna $U(S, V)$ com respeito a V

$$H = U - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = U + PV \Rightarrow dH = \underbrace{dU}_{TdS - PdV} + PdV + VdP = TdS + VdP$$

ou seja $H = H(T, P) \leftarrow$ tem toda a termodinâmica

Propriedades de F e G

- Pela 1ª lei $dW = TdS - dU = TdS - d(F + TS) = TdS - dF - TdS - SdT$
isto é $dW = -dF - SdT$

Assim se tivermos um processo a T constante a variação da energia livre de Helmholtz é $(=)$ a variação do trabalho realizado pelo sistema, ou o trabalho feito no sistema

$$dW = -dF \leftarrow \text{trabalho feito no sistema}$$

• Similamente

(14)

$$dW = Tds - du = Tds - d(G + Ts - pv) = Tds - dG - Tds - sdT + pdv + vdp$$

$$dW - pdv = -dG - sdT + vdp$$

Assim o trabalho adicional à expansão (termo $p dv$) em processos a T e p constante corresponde à menos a variação da energia livre de Gibbs. [este seria o trabalho efetivo disponível $\rightarrow$ daí o nome "livre"]

No caso geral da termodinâmica temos o trabalho:

$$dW = pdv + \sum_{i=1}^N \tau_i dx_i \quad \left[\begin{array}{l} \text{se } x_i (i=1,2,\dots,N) \text{ é constante} \\ dW - pdv = -dG \end{array} \right]$$

Exemplo: Energia livre de Helmholtz para um gás ideal com C_V constante

$$F = U - TS = U_0 + nC_V(T - T_0) - TS_0 - nC_V T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nRT \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Se temos uma transformação isotérmica:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = \underbrace{-nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}_{-W}; \text{ pois}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dv = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Energia livre de Gibbs

No caso de um fluido simples o único trabalho que existe é o de expansão, assim o trabalho adicional é nulo, isto é

$$\Delta G = 0 \text{ se } T \text{ constante e } p \text{ constante}$$

Por exemplo em uma transição de fase de 1º ordem, isto é, com calor latente uma pequena fração de líquido (transição líquido-vapor, neste caso)

vira vapor e temos a diferença de energia livre de Gibbs:

$$g_v - g_l = (u_v - Ts_v + p\bar{v}_v) - (u_l - Ts_l + p\bar{v}_l) = \underbrace{(u_v - u_l)}_{\frac{dW}{d\eta}} + p(\bar{v}_v - \bar{v}_l) - T \underbrace{(s_v - s_l)}_{\frac{dQ}{d\eta}} = 0!$$

Isto é, se p e T são constantes a diferença de energia livre é o trabalho adicional devido à expansão. Como neste caso não há trabalho adicional tem-se $\Delta G = 0$!

Temos então 4 potenciais (ou funções) termodinâmicos, todos gerados a partir da relação fundamental $U = U(S, V)$:

$$U, F, G \text{ e } H$$

Podemos, similarmente ao feito com $U(S, V)$ fazermos as transformações de Legendre com $S = S(U, V)$, neste caso teríamos potenciais não tão populares como os acima deduzidos.

Em suma para U, F, G e H temos $u = \frac{U}{n}$, $f = \frac{F}{n}$, $g = \frac{G}{n}$, $h = \frac{H}{n}$

com as propriedades:

$$\left[\begin{array}{l} U = U(S, V) \Rightarrow dU = TdS - pdV, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p \\ \\ F = F(T, V) \Rightarrow dF = -SdT - pdV, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p \\ \\ G = G(T, p) \Rightarrow dG = -SdT + Vdp, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \\ \\ H = H(S, p) \Rightarrow dH = TdS + Vdp, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V \end{array} \right]$$

Quaisquer destes potenciais, expressos nas variáveis apropriadas, geram todas as relações termodinâmicas: (E , q de estado, α , β , energia interna, c_p , c_v , entropia, F , G , H)

Relações de Maxwell

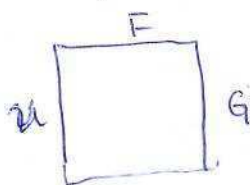
Tais relações são obtidas das derivadas cruzadas dos diversos potenciais termodinâmicos (U, S, F, G, H)

Por exemplo:

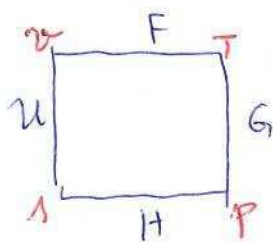
$$\begin{aligned} \text{Como } du &= Tds - pdv \Rightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} \Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \\ df &= -sdt - pdv \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial v} = \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial t} \Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t \\ dg &= -sdt + vdp \Rightarrow \frac{\partial^2 g}{\partial t \partial p} = \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial t} \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t \\ dh &= Tds + vdp \Rightarrow \frac{\partial^2 h}{\partial t \partial p} = \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial t} \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Podemos} \\ \text{memorizar} \\ \text{mnemonicamente} \\ \text{tais rela\c{c}oes} \end{array} \right\}$$

Mnemonicizac\c{a}o!

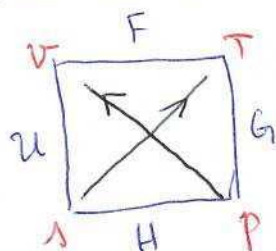
- a) Fazemos um quadrado com as pot\ncias nos lados colocando-as em ordem alfab\ntica no sentido hor\c{a}rio, iniciando-se no topo, i.e.



- b) Colocamos as 4 vari\c{a}veis independentes das pot\ncias nos cantos de cada pot\ncia



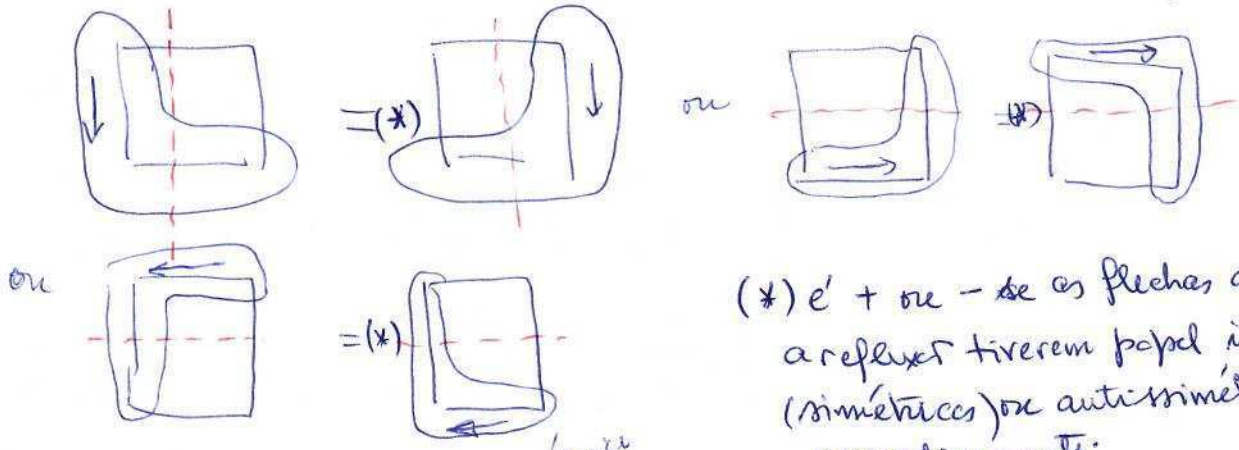
- c) Colocamos duas flechas nas diagonais com as setas para o topo do quadrado



O que nos dizem tais diagramas?

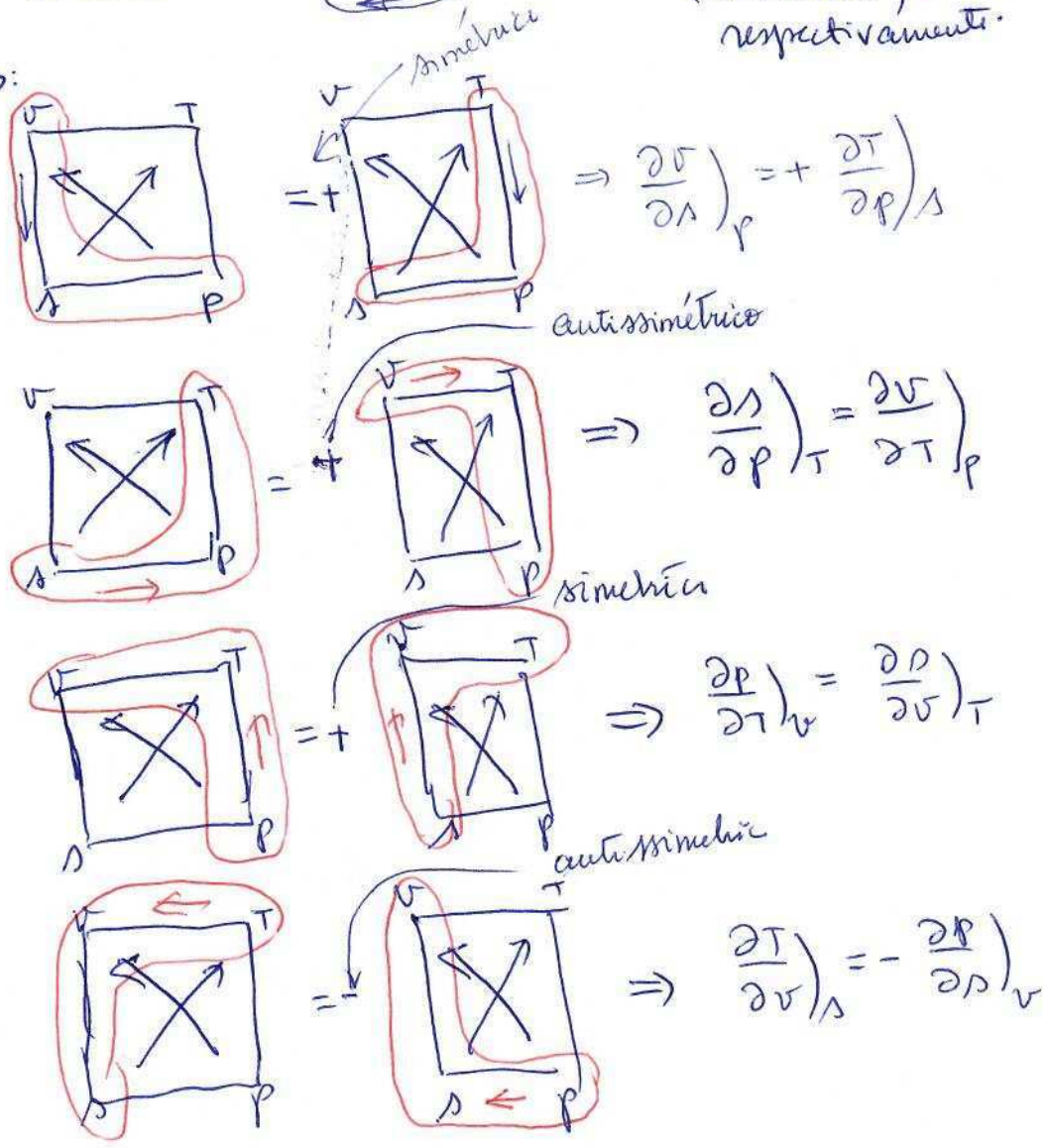
- Os diferenciais podem ser lidos usando-se as vari\c{a}veis dos cantos e levando em conta que flecha que entra (sai) \c{e} negativo (positivo), i.e.,
 $df = -pdv + sdt$, $dg = -sdt + vdp$, $dh = vdp + Tds$, $du = pdv + Tds$

As relações de Maxwell são obtidas por relações do tipo (advindas de reflexões)



(*) é + ou - se as flechas após a reflexão tiverem papel idêntico (simétricas) ou anti-simétricas, respectivamente.

Exemplos:



Exemplo de aplicação: Se quisermos calcular $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_h$, como acontece no processo Joule-Thomson (processo isentalpico), tenhamos

$$dh = T d\lambda + v dp = T \underbrace{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_P}_{c_p} dT + T \underbrace{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial P}\right)_T}_{?} dP + v dp$$

mas

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

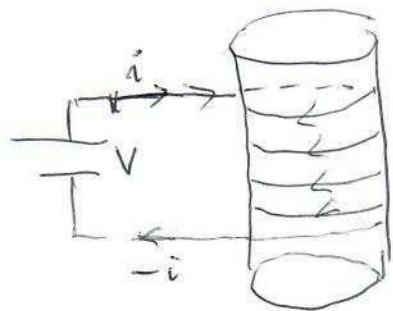
logo $dh = c_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \right] dP \Rightarrow$ se iso-entalpico

$$c_p dT_h = \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] dP_h \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] = \frac{(T\alpha - v)}{c_p} = \frac{v}{c_p} [T\beta - 1]$$

Como já havíamos obtido em aulas anteriores

Termodinâmica para sistemas com propriedades magnéticas

Consideremos o sistema "magnético" mais simples, que seria um ~~um~~ os paramagnetos. A questão para fazer-se a termodinâmica é saber-se o trabalho magnético. Para calculá-lo imaginemos que o material paramagnético seja uma barra de comprimento l , secção transversal A . Enrolamos no material N espiras onde passa uma corrente i proveniente de uma bateria, como na figura ao lado.



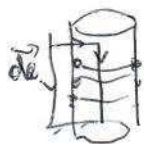
O fluxo ^{magnético} das N espiras é $\Phi = NBA$,
(sendo B o campo magnético no material).

Tal fluxo induzirá a força eletromotriz

$$\mathcal{E} = \frac{d\Phi}{dt} = NA \frac{dB}{dt}, \text{ que fará o trabalho } W = \mathcal{E} \int dq = \mathcal{E} i dt, \text{ em um intervalo } dt$$

Logo o trabalho feito pela bateria será $dW_B = NA \frac{dB}{dt} i dt = NA i dB$

Mas o campo externo H é tal que $\oint \vec{H} \cdot d\vec{e} = Ni$, ou seja



$$Hl = Ni \Rightarrow i = \frac{Hl}{N}$$

Logo o trabalho externo ao sistema (paramagneto) é o trabalho feito pela bateria (dW_B), $V \leftarrow \text{Volume}$

$$dW_B = \cancel{N} A \frac{Hl}{\cancel{N}} dB = Al H dB = V H dB.$$

A bateria fará dois tipos de trabalho, um trabalho para criar o campo H (independe do paramagneto estar ou não presente) e outro que induzirá energia no sistema para induzir o campo B no sistema paramagnético.

lula o trabalho externo (trabalho da bateria) será

120

$$dW_{\text{ext}} = V H dB,$$

Mas a magnetização do sistema é uma variável termodinâmica:

$$M = M(H, T), \quad B = \mu_0 (H + M) \Rightarrow dB = \mu_0 (dH + dM)$$

Logo

$$dW_{\text{ext}} = \mu_0 V [H dH + H dM] = \mu_0 V d\left(\frac{H^2}{2}\right) + \mu_0 V H dM$$

O term $d\left(\frac{H^2}{2}\right) \leftarrow$ é o trabalho feito pela bateria p/ criar o campo H externa (O sistema não incorpora esta energia!)

e então o trabalho efetivamente feito no sistema será:

$$d\tilde{W}_{\text{ext}} = \mu_0 V H dM,$$

de forma que o trabalho feito pelo sistema é o negativo

$$dW = -d\tilde{W}_{\text{ext}} = -\mu_0 V H dM$$

E teremos a 2ª lei da termodinâmica escrita como:

$$dU = T ds - dW = T ds + \mu_0 V H dM,$$

que se compararmos ao fluido simples: $du = T ds - p dv$,

$$\left. \begin{array}{l} \text{temos a associação } p = \text{const} \leftrightarrow H = \text{const.} \\ v = \text{const} \leftrightarrow M = \text{const} \end{array} \right\} \Rightarrow C_p \rightarrow C_H$$

Para traduzirmos as equações no caso magnético, a partir das equações do fluido simples basta fazer a correspondência

$$p \rightarrow H, \quad v \rightarrow -\mu_0 V M, \quad dv = -\mu_0 V dM,$$

tomando-se cuidado ao expressar β e k nas variáveis apropriadas

Exercício: A partir de

$$a) C_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \text{ obtenha } C_H = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_H - \mu_0 v H \frac{dH}{dT}$$

$$b) Tds = C_p dT - p v T dp \text{ obtenha } Tds = C_H dT + \mu_0 v T \left(\frac{dH}{dT} \right)_H dH$$

Se tivermos um processo adiabático, de relaxação isométrica

$$Tds = 0 = C_H dT_s + \mu_0 v T \left(\frac{dH}{dT} \right)_H dH_s, \text{ ou seja}$$

$$dT_s = - \frac{\mu_0 v}{C_H} \left(\frac{dH}{dT} \right)_H dH_s \quad (*)$$

Como seria a equação do magneto ideal? (Analogia ao gás ideal). Fenomenologicamente é obtido que o paramagneto ideal obedece à equação de estado

$$M = C \frac{H}{T}, \text{ sendo } C \text{ a constante de Curie (} \frac{1}{R} \text{ no fluido)}$$

Assim $\left(\frac{dH}{dT} \right)_H < 0$, e a relação (*) nos diz que em

um processo adiabático $\left(\frac{dT}{dH} \right)_s > 0$, ou seja se demagnetizarmos o sistema (desligamos a bateria) $dH_s < 0$ então $dT_s < 0$, isto é, a temperatura do sistema diminui (o sistema fez trabalho sem dissipar calor, diminuindo sua temperatura). É totalmente análogo à expansão adiabática. Demagnetizações adiabáticas são muito usadas para liquefazer (ou mesmo liquefazer) substâncias, tendo uma grande importância tecnológica.